

**Etching mixture used in production of structured surfaces on multi-crystalline, tri-crystalline and monocrystalline silicon surfaces of solar cells contains hydrofluoric acid and mineral acids selected from nitric acid**

**Patent number:** DE19962136  
**Publication date:** 2001-06-28  
**Inventor:** KUEBELBECK ARNIM (DE); ZIELINSKI CLAUDIA (DE); GOELZENLEUCHTER THOMAS (DE)  
**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C23F1/24; C23F1/02; H01L21/306; H01L31/18  
- **european:** C09K13/06; C09K13/08; H01L21/306B; H01L31/0236; H01L31/18C  
**Application number:** DE19991062136 19991222  
**Priority number(s):** DE19991062136 19991222

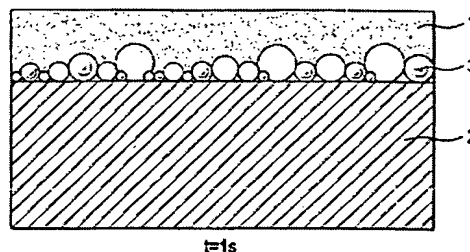
**Also published as:**

WO0147032 (A1)  
US2003119332 (A1)  
CA2395265 (A1)  
AU780184 (B2)

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE19962136**

An etching mixture contains hydrofluoric acid and mineral acids selected from nitric acid, sulfuric acid and phosphoric acid. An independent claim is also included for the production of structured surfaces on multi-crystalline, tri-crystalline and mono-crystalline silicon surfaces of solar cells or on silicon substrates used in photovoltaic cells comprising contacting the above etching mixture with the whole surface by spraying, dipping or by capillary or meniscus coating to produce isotropic etching; and washing off the etching mixture. Preferred Features: The etching mixture additionally contains an oxidant selected from hydrogen peroxide, ammonium peroxide sulfate and perchloric acid.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 62 136 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 F 1/24**  
C 23 F 1/02  
H 01 L 21/306  
H 01 L 31/18

⑦① Aktenzeichen: 199 62 136.5  
⑦② Anmeldetag: 22. 12. 1999  
④③ Offenlegungstag: 28. 6. 2001

DE 199 62 136 A 1

⑦① Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Kübelbeck, Arnim, 64625 Bensheim, DE; Zielinski,  
Claudia, Dr., 64291 Darmstadt, DE; Gölzenleuchter,  
Thomas, 64572 Büttelborn, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Rauhäetzung von Siliziumsolarzellen
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen auf multi-kristallinen, trikristallinem und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder auf Siliziumsubstraten, welche für photovoltaische Zwecke angewendet werden. Sie betrifft insbesondere ein Ätzverfahren sowie ein Ätzmittel zur Herstellung einer strukturierten Oberfläche auf einem Siliziumsubstrat.

DE 199 62 136 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren, zur Herstellung von strukturierten Oberflächen auf multikristallinen, trikristallinem und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder auf Siliziumsubstraten, welche für photovoltaische Zwecke angewendet werden. Sie betrifft insbesondere ein Ätzverfahren sowie ein Ätzmittel zur Herstellung einer strukturierten Oberfläche auf einem Siliziumsubstrat.

Monokristalline bzw. multikristalline Solarzellen werden typischerweise aus massiven gezogenen Siliziumstäben, respektive aus gegossenen Siliziumblöcken, per Drahtsäge herausgeschnitten (Dietl J., Helmreich D., Sirl E., Crystals: Growth, Properties and Applications, Vol. 5 Springer Verlag 1981, S. 57 und 73). Eine Ausnahme davon bildet das nach dem weiter unten beschriebenen EFG-Verfahren (Edge defined Film Growth) gezogene Silizium (Wald, F.V.; Crystals: Growth, Properties and Applications, Vol. 5 Springer Verlag 1981, S. 157).

Eine relativ neue Entwicklung ist dabei das sogenannte "Trikristalline Silizium" (US 5,702,538), welches im folgenden wie multikristallines Silizium behandelt wird.

Das so gesägte monokristalline bzw. multikristalline Silizium hat eine raue Oberfläche, auch als Sägeschaden bezeichnet, mit Rautiefen von ca. 20–30 µm. Für die weitere Verarbeitung der Solarzelle, insbesondere aber für die Erzielung eines möglichst hohen Wirkungsgrades, ist eine sogenannte Sägeschadenätzung (engl. Damage Etch) notwendig. Bei dieser Sägeschadenätzung werden die in den Gräben der Oberfläche befindlichen Kontaminationen entfernt. Dies sind besonders Metallabrieb vom Sägedraht, aber auch Schleifmittelspuren. Diese Ätzung wird typischerweise in ca. 30%iger Kali- oder Natronlauge bei Temperaturen von ca. 70°C und höher durchgeführt. Bedingt durch die auch unter diesen Bedingungen relativ niedrige Ätzrate von ca. 2 µm/min sind Ätzzeiten >10 min notwendig, um den gewünschten Effekt zu erreichen. Durch diese Ätzung wird eine raue Oberfläche auf dem Substrat erzeugt. Die dabei an der Oberfläche erzielten Öffnungswinkel sind sehr flach und für eine Reflexionsminderung oder gar Mehrfachreflexion an der Oberfläche völlig ungeeignet. Solche Reflexions-Effekte sind zur Erzielung hoher Wirkungsgrade der Zelle aber erwünscht. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen und Patenten beschäftigt sich daher mit der Reflexionsminderung an Solarzellen jeglichen Types z. B. auch für amorphe Solarzellen (US 4,252,865 A).

Bei monokristallinem Silizium kann die Reflexionsminderung dadurch erreicht werden, daß die Siliziumscheiben nach der Sägeschadenätzung mit ca. 5–10%iger Kali- oder Natronlauge geätzt werden (engl. Texture Etch). Durch die anisotrope Ätzung (Heuberger A., "Mikromechanik", Springer Verlag 1989; Price J.B., "Semiconductor Silicon", Princeton N.J. 1983, S. 339) werden willkürliche Pyramiden ("random pyramids") mit <111> Kristallorientierung (Goetzberger A., Voß B., Knobloch J.; Sonnenenergie: Photovoltaik, Teubner Studienbücher 1997, S. 178f.) und Kantenlängen von ca. 1–10 µm aus dem <100> orientierten Basismaterial herausgeätzt. Ein US-Patent (US 4,137,123 A) beschäftigt sich ausführlich mit diesem Verfahren.

Dieses Verfahren versagt jedoch bei multikristallinem Silizium, da das Basismaterial keine gerichtete Kristallorientierung, sondern eine Vielzahl von Orientierungsebenen hat.

Das nach dem EFG-Verfahren gezogene multikristalline Silizium weist keine Sägeschäden in der Ebene auf, da der Herstellprozeß keinen Sägeprozeß beinhaltet. Zur Erzielung höherer Wirkungsgrade wäre jedoch auch hier, wie bei den gegossenen und gesägten multikristallinen Zellen, eine Tex-

turierung vorteilhaft. Jedoch versagt aufgrund der Multikristallinität des Materials auch hier die Erzeugung von willkürlichen Pyramiden.

Neben dem Eingangs beschriebenen anisotropen Ätzen mit starken Laugen sind an sich sechs konkurrierende Verfahren bekannt, mit denen eine optisch günstige Oberflächenstruktur an der Siliziumoberfläche insbesondere für multikristalline Solar Zellen erzeugt werden kann.

Diese sind:

## 1. Sandstrahlen/perlen

Die Oberfläche wird hierbei durch den mechanischen Beschuß feinsten Sand oder Korund oder Siliziumkarbidpartikel aufgeraut [JP 59-82778(1984)]. Das Verfahren ist mechanisch sehr aufwendig und sowohl die Prozeßführung als auch die Kontamination der Oberfläche mit kationischen Verunreinigungen, werden als ausgesprochen ungünstig eingeschätzt.

## 2. Fräsen

Hierbei werden in die Oberfläche des Substrates V-förmige Gräben hineingefräst [DE199 30 043]. Nachteilig ist der hohe mechanische Aufwand und die Kontamination mit Metallabrieb. Eine nachfolgende Reinigung und Ätzung ist erforderlich und kostenintensiv. Zudem kann die allgemein angestrebte dünnere Auslegung des Siliziums zur Kostenreduzierung nicht angewendet werden.

## 3. Anodische Oxidation

Bei der anodischen Oxidation wird das zu strukturierende Siliziumsubstrat z. B. in einer Mischung aus 1 Volumenteil 50%iger Flußsäure und 1 Volumenteil Ethanol anodisch mit Platinelektroden geätzt. Auf diese Weise wird ein nanoporöses Silizium mit einer hochaktiven Oberfläche erzeugt. Das Verfahren ist in der Mikromechanik bekannt und zeichnet sich durch einen sehr geringen Durchsatz (zeitaufwendiges Einzelsubstratverfahren) und einen hohen apparativen Aufwand aus.

## 4. Sputter Ätzen

Auch dieses in (JP 58 15938 (1983)) beschriebene Verfahren zeichnet sich durch einen erheblichen apparativen Aufwand aus.

## 5. LASER gestützte Verfahren

Hierbei wird entweder mit LASER Unterstützung anisotrop mit NaOH oder KOH geätzt (US 5,081,049) bzw. werden direkt per LASER grabenförmige Strukturen auf das Substrat aufgebracht (US 4,626,613). Auch hier ist der apparative Aufwand ausgesprochen hoch und zudem der Durchsatz einer solchen Anlage stark limitiert.

## 6. Photolithographische Strukturierung

Nach einer Beschichtung mit einem Photoresist wird eine Struktur, z. B. aus Kreisen oder Linien auf das Substrat belichtet und entwickelt. Anschließend wird z. B. mit einer Mischung aus Salpetersäure, Essigsäure und Flußsäure eine isotrope Ätzung in das Silizium durchgeführt. Dabei entstehen aus den Kreisen konusartige Löcher bzw. aus den Linien V-förmige Gräben. Das sehr aufwendige und teure Verfahren ist beispielsweise in (US 5,702,538) beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein

preiswertes und in einfacher Weise durchführbares, preiswertes Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen auf multikristallinen, trikristallinen und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder von Siliziumsubstraten, welche für photovoltaische Zwecke angewendet werden, zur Verfügung zu stellen, welches die oben genannten Nachteile nicht aufweist. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein Mittel zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch eine neue Ätzmischung und ein Verfahren in dem diese Mischung verwendet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Ätzmischung zur Herstellung einer strukturierten Oberfläche auf multikristallinen, trikristallinen und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder von Siliziumsubstraten, für photovoltaische Zwecke, enthaltend Flußsäure und Mineralsäuren ausgewählt aus der Gruppe Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Insbesondere ist eine Ätzmischung Gegenstand der vorliegenden Erfindung, enthaltend Flußsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure.

Als besonders wirkungsvoll haben sich solche Ätzmischungen gezeigt, die ein zusätzliches Oxidationsmittel, welches die Bildung von Stickoxiden unterbindet und gegebenenfalls eine oberflächenaktive Substanz ausgewählt aus der Gruppe der polyfluorierten Amine oder der Sulfonsäuren enthalten.

In den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen auch entsprechende Ätzmischungen, die ein zusätzliches Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxidsulfat und Perchlorsäure enthalten.

Erfindungsgemäß wird die vorliegende Aufgabe durch Ätzmischungen, enthaltend 1 30% HF, 5 30% Salpetersäure, 50 bis 94% konzentrierte Schwefelsäure oder konzentrierte Phosphorsäure oder 50 bis 94% eines Gemischs aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure gelöst.

Insbesondere erfolgt die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe auch durch ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen auf multikristallinen, trikristallinen und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder von Siliziumsubstraten, für photovoltaische Zwecke, indem

- a) eine Ätzmischung wie oben charakterisiert, bei geeigneter Temperatur durch Sprühen, Tauchen, Kapillar- oder Meniskusbeschichten mit der gesamten Oberfläche in Kontakt gebracht wird, wodurch ein isotropes Anätzen erfolgt und
- b) nach ausreichender Einwirkzeit die Ätzmischung abgespült wird.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt neben der Strukturätzung eine Sägeschadenätzung. Dieses wird dadurch erzielt, indem eine Ätzmischung, welche 10–16% HF, 20–30% HNO<sub>3</sub>, 15–25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14–20% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 20–30% Wasser enthält, verwendet wird.

Gute Ergebnisse werden erzielt, indem der Ätzbvorgang bei einer Temperatur zwischen 15 und 30°C, insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt wird und eine Einwirkzeit zwischen 2 und 30 Minuten gewählt wird.

Eine weitere Verfahrensvariante besteht darin, daß zur Rauhäetzung eine Ätzmischung verwendet wird, welche 3–7% HF, 3–7% HNO<sub>3</sub>, 75–85% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5–15% Wasser enthält, und welche nach einer Einwirkzeit von 1–5 Minuten abgespült wird.

Wie beschrieben, bestanden u. a. bei der Texturierung von multikristallinem Silizium Probleme bei der alkalischen Sägeschadenätzung und der Erzeugung einer reflexionsmindernden Oberfläche.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung rauher Oberflächen auf Siliziumsubstraten in der Mikroelektronik ist das sogenannte Spin Etch Verfahren, welches in US 4,903,717 beschrieben wird. In einem Teilschritt dieses Verfahrens wird die Siliziumoberfläche aufgeraut, um eine verbesserte Haftung der dünngeätzten Microchips beim Bonden auf den Carrier zu erzielen. Hierbei kommerziell vertriebene Ätzmischungen, z. B. Spineitch<sup>®</sup> E, verwendet.

Durch Untersuchungen des Rauhäetzungseffektes und durch Veränderung der Ätzmischungen wurde gefunden, daß im wesentlichen ein Gasblaseneffekt für die Rauhäetzung verantwortlich ist. Nach dem Auftragen einer geeigneten Ätzmischung (1) auf ein Siliziumsubstrat (2) (Abb. 1) oder Eintauchen des Siliziums in die Ätzmischung, bilden sich an der Oberfläche des Siliziumsubstrates (2) in weniger als einer Sekunde nach dem Aufbringen, kleinste Gasbläschen (3) aus Nitrosen Gasen (Abb. 2). Untersuchungen haben gezeigt, daß wenn die Ätzmischung einen Zusatz von Wasserstoffperoxid oder Ammoniumperoxidsulfat enthält, entstehen statt der nitrosen Gase Bläschen aus Sauerstoff. Die Gasblasen (3) behindern örtlich die weitere Ätzung des Siliziums, da sie durch ihr Anwachsen und Festsitzen an der Oberfläche des Siliziums die weitere Zufuhr an Ätzmischung zum Silizium (2) erschweren. Dadurch ergeben sich Inhomogenitäten in der Ätzrate, verteilt über das Substrat. Dieser Effekt führt letztlich (Abb. 3) zu einer Aufrauung der Oberfläche des Siliziums (4).

Durch Variation der äußeren Parameter (z. B. Temperatur, Zeit, Medienführung über das Substrat) und vor allem auch durch die Zusammensetzung der Ätzmischung, kann die Rauheit der Oberfläche in weiten Grenzen beeinflusst werden. Die Form und Radien der Gasbläschen, insbesondere aber deren Kontaktfläche zum Silizium sind dabei entscheidend zum Erzielen des gewünschten aufrauenden Effektes.

Durch die Versuche wurde gefunden, daß eine um so rauhere Oberfläche erzielt werden kann je kleiner die auf der Oberfläche haftenden Gasbläschen während des Ätzbvorgangs sind. Ziel der neuen Entwicklung mußte es daher sein, die Bildung größerer Bläschen, die dann auch meist nicht mehr sphärisch sind und dadurch eine größere Kontaktfläche zum Silizium bilden und so in größeren Flächen die Ätzung behindern, möglichst zu unterdrücken. Es wurde gefunden, daß diese Ziel durch gezielte Variation und Wahl der Ätzmischungskomponenten sowie der weiteren Ätzparameter erreicht werden kann. Als besonders vorteilhaft erwies es sich, als Basis der Ätzmischung eine hochviskose Mineralsäure wie z. B. Phosphorsäure oder Schwefelsäure, zu verwenden, da durch die Viskosität die Bildung und Stabilisierung insbesondere von kleinsten sphärischen Gasbläschen deutlich gefördert wird. Durch weitere Versuche wurde gefunden, daß durch Zusatz oberflächenaktiver Substanzen, die in diesen Ätzmischungen stabil sind, wie beispielsweise polyfluorierte Amine oder Sulfonsäuren, die Anzahl und Eigenschaften der Gasbläschen vorteilhaft beeinflusst werden können.

Die Ätzmischung kann durch verschiedene, dem Fachmann geläufige Verfahren, auf das Siliziumsubstrat gebracht werden. Ein sehr einfaches Verfahren ist dabei das Eintauchen, bevorzugt mehrerer Substrate gleichzeitig, in die Ätzmischung. Ebenfalls geeignet sind Sprühverfahren in Durchlaufanlagen. Besonders günstig bezüglich des Materialverbrauches ist dabei die einseitige Beschichtung des Substrates nur auf der Vorderseite, bei dem gerade das für die Ätzung notwendige Material aufgebracht wird. Vorteilhafte

Verfahren hierzu sind beispielsweise in US 5.455.062 und DE 196 00 985 beschrieben. Die Ätzmischung wird dabei bis zu deren "Erschöpfungspunkt" ausgenutzt und anschließend abgespült. Dies gewährleistet zudem eine hohe Prozeßgleichmäßigkeit, da stets frische, unverbrauchte Ätzlösung dem Substrat zugeführt wird.

Die Zusammensetzung der Ätzmischung kann dabei, unabhängig vom Verarbeitungsverfahren so gewählt werden, daß neben dem erwünschten Aufrauhungseffekt, parallel auch eine Sägeschadenätzung stattfindet. Dies ist besonders bei multikristallinem, gegossenem Silizium sehr vorteilhaft. Für EFG-Silizium ist dieses Verfahren nicht notwendig.

Ein positiver Nebeneffekt der erfindungsgemäßen sauren Rauätzung ist, daß, vorausgesetzt es sind entsprechend reine Ausgangsmaterialien verwendet worden, keine kationische Kontamination des Substrates stattfindet.

Vorteilhafter Weise werden gegebenenfalls vorhandene Kontaminationen durch Metalle (Fe, Ti, Ni, usw.) an der Substratoberfläche in lösliche Verbindungen überführt und mit dem Abspülen der sauren Strukturätze entfernt. Zusätzliche Reinigungs- und Spülschritte, wie sie bei der alkalischen Ätzung notwendig sind, können daher entfallen.

Von besonderem Vorteil ist die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbare hohe Ätzrate, welche insbesondere durch die Wahl der verwendeten Ätzmischung beeinflusst wird. Diese schlägt sich im Vergleich zu der alkalischen Ätzung insbesondere in erheblich kürzeren Prozeßzeiten nieder.

Als wesentlicher und unverzichtbarer Bestandteil der wirksamen Ätzmischungen hat sich Flußsäure erwiesen, auch wenn sie nicht zwingend in hohen Konzentrationen eingesetzt werden muß. Bereits 1% Flußsäure in der Ätzmischung kann ausreichend sein. Typischerweise liegen die Konzentrationen im Bereich von 1-30% HF, besonders vorteilhaft im Bereich von 3 bis 15% HF. Als oxidative Komponente können in der Ätzmischung Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Perchlorsäure oder ähnliche Oxidationsmittel bzw. Gemische dieser Verbindungen enthalten sein. Als besonders günstig hat es sich aufgrund der Stabilität der Lösung erwiesen, wenn in der Ätzmischung Salpetersäure in einem Konzentrationsbereich von 5-30% enthalten ist.

Wie bereits zuvor erwähnt ist ein höher viskoses Basismaterial für die Ausbildung und Fixierung von Gasbläschen besonders vorteilhaft. Der Anteil dieser Basiskomponente, die auf den eigentlichen chemischen Ätzmechanismus keine unmittelbare Auswirkung hat, beträgt typischerweise 50-94%, bezogen auf die Gesamtmenge. Ausgesprochen günstig ist dabei der Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure, die neben der notwendigen Viskosität eine Erhöhung der Ätzrate und die Bindung des im Ätzprozeß gebildeten Wassers, vorteilhaft in die Mischung einbringt.

Versuche haben gezeigt, daß zur Rauätzung Ätzmischungen verwendet werden können, welche 3-7% HF, 3-7% HNO<sub>3</sub>, 75-85% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5-15% Wasser enthalten. Durch Einwirkzeiten zwischen 1-5 Minuten werden gute Ergebnisse erhalten. Eine typische Rauätzung zur Erzeugung einer Rauigkeit mit Strukturiefen und -breiten von ca. 1-3 µm hat folgende Zusammensetzung: 5% HF, 5% HNO<sub>3</sub>, 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% H<sub>2</sub>O. Bei einer Einwirkzeit von ca. 2 min und der Verarbeitung bei Raumtemperatur, wird nach dem Eintauchen des Siliziumsubstrates in die beschriebene Ätzmischung, die in Abb. 4 abgebildete Oberflächenstruktur erhalten. Deutlich sind die durch die Ätzung erzeugten steilen Flanken der Ätzkrater in Abb. 5 zu erkennen. Diese steilen Flanken sind für eine Wirkungsgraderhöhung einer Solarzelle sehr vorteilhaft. Die integrale Ätzrate bei dieser Ätzung beträgt dabei nach DIN 50453 T1 ca. 2 µm/min bei 20°C.

Weiterhin wurde gefunden, daß neben der Strukturätzung eine Sägeschadenätzung auf der Siliziumoberfläche erzielt werden kann, wenn eine Ätzmischung verwendet wird, die 10-16% HF, 20-30% HNO<sub>3</sub>, 15-25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14-20% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 20-30% Wasser enthält.

Eine Sägeschadenätzmischung mit Aufrauhwirkung, welche zu guten Ergebnissen führt, hat beispielsweise folgende Zusammensetzung: 13% HF, 25% HNO<sub>3</sub>, 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 17% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 25% H<sub>2</sub>O.

Nach einer Einwirkungszeit von 30 min und einer integralen Ätzrate von ca. 130 µm/min werden die durch das Sägen des Wafers vorgegebenen Strukturen weggeätzt und die gewünschte Aufrauhung der Oberfläche erhalten.

Allgemein wurde gefunden, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gute Ätzergebnisse erzielt werden, indem der Ätzvorgang bei einer Temperatur zwischen 15 und 30°C, insbesondere bei Raumtemperatur durchgeführt wird und eine Einwirkzeit zwischen 2 und 30 Minuten gewählt wird.

Die bei der Ätzung entstehenden nitrosen Gase sind wegen ihrer Toxizität unerwünscht. Zur Unterdrückung der Bildung von nitrosen Gasen hat sich daher der Zusatz einer zweiten oxidierenden Komponente erwiesen. Geeignete Zusätze sind z. B. Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxidsulfat u. a., wie sie in US 3.953.263 genannt sind. Der Zusatz solcher Komponenten hat den vorteilhaften Effekt, daß die Bildung nitroser Gase unterbunden wird, statt dessen jedoch Sauerstoffbläschen gebildet werden, die den gleichen Effekt während des Ätzvorgangs haben.

#### Patentansprüche

1. Ätzmischung zur Herstellung einer strukturierten Oberfläche auf multikristallinen, trikristallinen und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder auf Siliziumsubstraten, für photovoltaische Zwecke, enthaltend Flußsäure und Mineralsäuren, ausgewählt aus der Gruppe Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

2. Ätzmischung gemäß Anspruch 1, enthaltend Flußsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure.

3. Ätzmischung gemäß der Ansprüche 1-2, gekennzeichnet durch ein zusätzliches Oxidationsmittel, welches die Bildung von Stickoxiden unterbindet und gegebenenfalls eine oberflächenaktive Substanz ausgewählt aus der Gruppe der polyfluorierten Amine oder der Sulfonsäuren.

4. Ätzmischung gemäß der Ansprüche 1-3, gekennzeichnet durch ein zusätzliches Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxidsulfat und Perchlorsäure.

5. Ätzmischung gemäß der Ansprüche 1-4, enthaltend 1-30% HF, 5-30% Salpetersäure, 50 bis 94% konzentrierte Schwefelsäure oder konzentrierte Phosphorsäure oder 50 bis 94% eines Gemischs aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure.

6. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen auf multikristallinen, trikristallinem und monokristallinen Siliziumoberflächen von Solarzellen oder auf Siliziumsubstraten für photovoltaische Zwecke, indem

- a) eine Ätzmischung gemäß der Ansprüche 1 bis 5 bei geeigneter Temperatur durch Sprühen, Tauchen, Kapillar- oder Meniskusbeschichten mit der gesamten Oberfläche in Kontakt gebracht wird, wodurch ein isotropes Anätzen erfolgt und
- b) nach ausreichender Einwirkzeit die Ätzmischung

schung abgespült wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß neben der Strukturätzung eine Sägescha-  
denätzung erfolgt, indem eine Ätzmischung, welche 10-16% HF, 20-30% HNO<sub>3</sub>, 15-25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14-20% 5  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 20-30% Wasser enthält, verwendet wird.
8. Verfahren gemäß der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Ätzbvorgang bei einer Tempe-  
ratur zwischen 15 und 30°C, insbesondere bei Raum- 10  
temperatur durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einwirkzeit zwischen 2 und  
30 Minuten gewählt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ätzmischung, welche 3-7% HF, 15  
3-7% HNO<sub>3</sub>, 75-85% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5-15% Wasser ent-  
hält, zur Rauhäetzung verwendet wird und nach einer  
Einwirkzeit von 1-5 Minuten abgespült wird.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

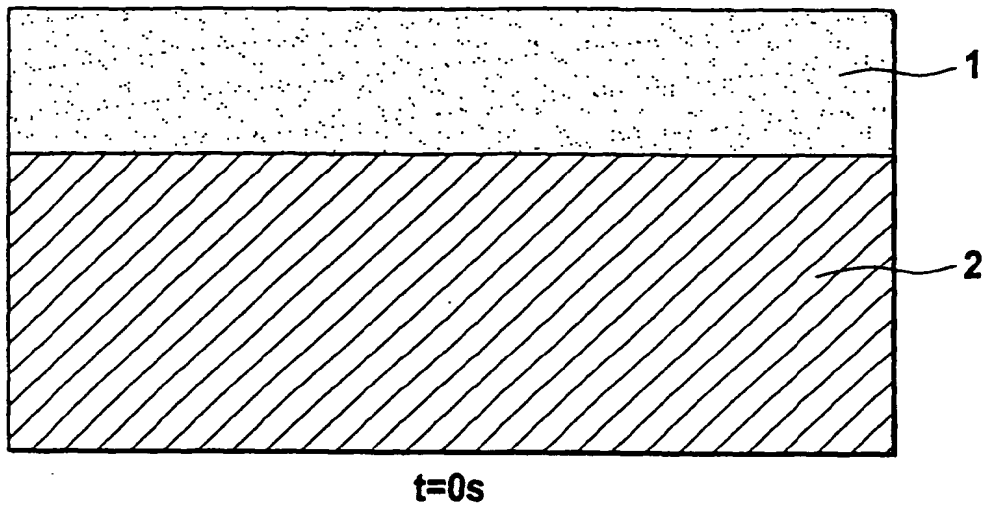
55

60

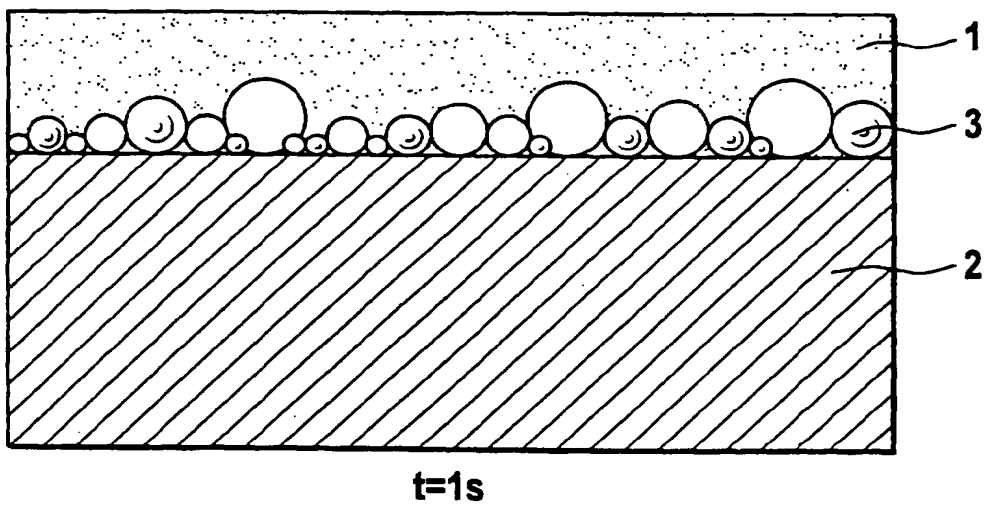
65

- Leerseite -

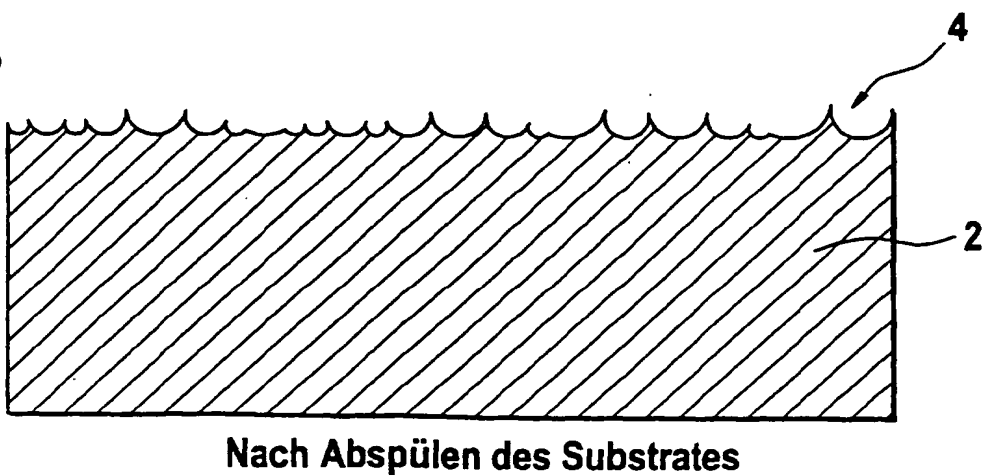
**Abb. 1**



**Abb. 2**

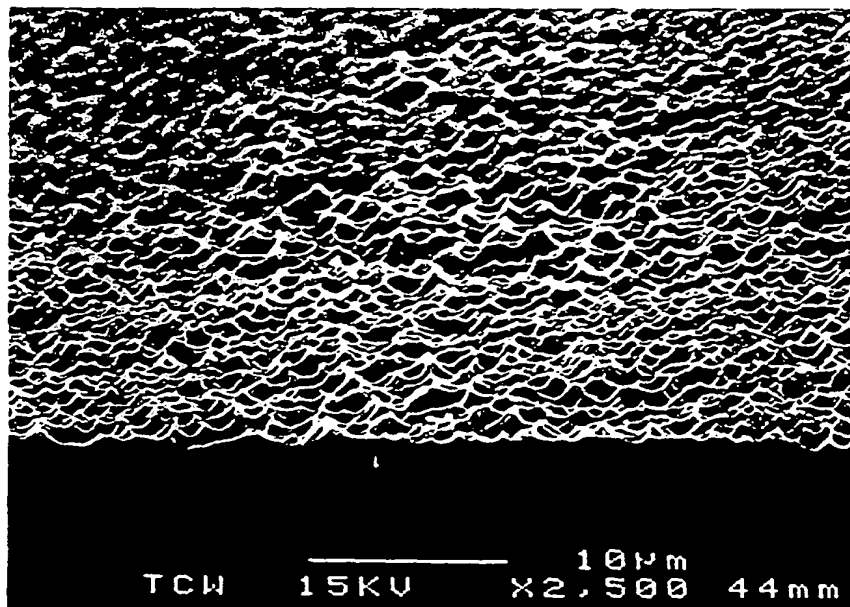


**Abb. 3**





**Fig.4**



**Fig.5**

